Die katalytische Reduktion einiger Nitrile

Die katalytische Reduktion von Isobutylcyanid und α-Cyancampher

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Ernst Hodel

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1924

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0092

Die katalytische Reduktion einiger Nitrile

Die katalytische Reduktion von Isobutylcyanid und α-Cyancampher

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Ernst Hodel

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1924

Herrn *Ernst Hodel* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 3. Juni genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen und entliehen werden:

1. In der chemischen Anstalt der Universität Basel.
2. In der Universitätsbibliothek Basel.
3. In der Schweizerischen Landesbibliothek Bern.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. F. Fichter.

Basel, den 3. Juni 1924.

Prof. Dr. *F. Zschokke*
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN
GEWIDMET

Sonderabdruck aus
HELVETICA CHIMICA ACTA
Volumen VI Fasciculus Quintus.

Die katalytische Reduktion einiger Nitrile

von

H. Rupe und E. Hodel.

(31. VIII. 23.)

In einer vorläufigen Mitteilung[1]) über die katalytische Reduktion von Nitrilen mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel, unter gewöhnlichem Drucke und bei Zimmertemperatur, haben *K. Glenz* und der Eine von uns die Frage noch nicht beantworten können, welches der

[1]) Helv. **5**, 937 (1923).

Mechanismus dieser Reaktion ist. In dieser und der nachfolgenden Arbeit glauben wir jetzt den Gang dieser Art von Hydrierung vollkommen aufgeklärt zu haben.

Bei Gelegenheit der von ihnen nur mit sehr kleinen Mengen ausgeführten Reduktion des Benzonitriles mit Wasserstoff und Palladium kamen *Paal* und *Gerum*[1]) zu der Annahme, es entstehe bei der Reduktion zuerst das Aldim I und aus diesem sodann mit Wasser der Aldehyd II und Ammoniak. Aus diesen Materialien bilde sich dann das Kondensationsprodukt Hydrobenzamid III, welches unter Aufnahme von 6 Atomen Wasserstoff in ein Mol. Benzylamin IV und ein Mol. sek. Dibenzylamin V gespalten würde.

$$C_6H_5 \cdot C{\equiv}N + H_2 = \underset{\text{I}}{C_6H_5 \cdot CH{=}NH} + H_2 = \underset{\text{IV}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2}$$

$$C_6H_5 \cdot CH{=}NH + H_2O = \underset{\text{II}}{C_6H_5 \cdot CHO} + NH_3$$

$$3\,C_6H_5 \cdot CHO + 2\,NH_3 = C_6H_5 \cdot CH{=}N \cdot \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} \cdot N{=}CH \cdot C_6H_5 \quad \text{III}$$

$$\downarrow\ 3\,H_2$$

$$\underset{\text{IV}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2} + \underset{\text{V}}{(C_6H_5 \cdot CH_2)_2NH}$$

Wir haben schon in der ersten Mitteilung Zweifel geäussert daran, ob diese Erklärung auch für fett-aromatische Nitrile passe, und wenn wir auch heute noch glauben, dass bei der Benzonitril-reduktion der Verlauf der Hydrierung möglicherweise nebensächlich nach der Auffassung von *Paal* und *Gerum* sich vollziehe, so sind wir doch, auf Grund unserer Versuche, dazu gelangt, die obige Gleichung etwas zu verändern.

Sicher ist, dass zuerst das Aldim I entsteht — was auch immer für ein Nitril hydriert wird, — sicher ist ferner, dass ein Teil des Aldims in jedem Falle weiter reduziert wird bis zur primären Base IV, während der andere Teil hydrolysiert wird zu Aldehyd und Ammoniak. Nun aber vereinigen sich Aldehyd und primäre Base unter Wasserabspaltung zu einer Schiff'schen Base VI und diese wird fast in allen Fällen gleich weiter reduziert zur sekundären Base VII.

$$R \cdot CHO + H_2N \cdot CH_2 \cdot R = \underset{\text{VI}}{R \cdot CH{=}N \cdot CH_2 \cdot R} + H_2O$$

$$\downarrow\ + H_2$$

$$\underset{\text{VII}}{R \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot R}$$

[1]) *Paal* und *Gerum*, B. **42**, 1553 (1909): hier auch die übrige Literatur.

Es hängt dann von verschiedenen Faktoren ab, ob sich mehr primäre Base bildet, oder ob mehr *Schiff*'sche Base und somit mehr sekundäre Base entsteht; das erstere wird der Fall sein, wenn das Aldim relativ beständig ist und sich leicht reduzieren lässt, das letztere, wenn das Aldim leicht zum Aldehyd hydrolysiert wird. Bei den in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Versuchen ist die *Schiff*'sche Base stets gleich weiter reduziert worden, dagegen wird in der nächstfolgenden Abhandlung ein Fall beschrieben werden, wo ein solches Kondensationsprodukt in Mengen sich fassen liess, weil es wegen seiner eminenten Schwerlöslichkeit der weiteren Hydrierung sich entzog. Des weiteren wird gezeigt werden, an zwei Beispielen, wie leicht und vollständig sich *Schiff*'sche Basen zu sekundären Basen reduzieren lassen.

Wie der Versuch auf Seite 870 zeigt, liefert Benzonitril bei der Hydrierung verhältnismässig wenig Aldehyd und primäre Base neben viel sekundärer Base, die Reaktion verläuft also mehr nach dem zweiten Teile unserer Gleichung (VI, VII). Fängt man aber den Benzaldehyd mittelst Phenylhydrazin ab, dann kommt es nur in sehr untergeordneter Weise zur Bildung der *Schiff*'schen Base, neben viel mehr Aldehyd erhält man viel mehr primäre Base; rechnet man die Ausbeuten auf gleiche Mengen (25 gr) Ausgangsmaterial um, dann sind entstanden, ohne Phenylhydrazin: 3,2 gr Aldehyd, 4,6 gr primäre Base, 11,8 gr sekundäre Base. Dagegen mit Phenylhydrazin: 8,5 gr Aldehyd, 11 gr primäre und 1,8 gr sekundäre Base. Die grosse Menge primärer Base mag zum Teil auf die katalytische Reduktion des intermediär entstandenen Benzal-phenylhydrazones zurückgeführt werden. Wie ein Versuch zeigt, verläuft indessen diese Hydrierung sehr langsam und nicht vollständig, so dass die Hauptmenge des Benzylamines durch direkte Reduktion des Aldimes entstanden ist. Es wird dann ferner gezeigt, dass *Schiff*'sche Basen leicht und fast quantitativ nach der von uns benützten Reduktionsmethode zu sekundären Basen hydriert werden, Benzyliden-anilin zu Phenylbenzylamin:

$$C_6H_5 \cdot CH{=}N \cdot C_6H_5 + H_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$$

Benzyliden-hexylamin zu Benzylhexylamin:

$$C_6H_{13} \cdot N{=}CH \cdot C_6H_5 + H_2 = C_6H_{13} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

bloss die Reduktion der *Schiff*'schen Base aus Phenylacetaldehyd und Phenyläthylamin gab kein klares Resultat, offenbar deshalb, weil dieses Kondensationsprodukt

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH{=}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

gar nicht rein dargestellt werden konnte und leicht in die Komponenten gespalten wird, bevor sich Wasserstoff anlagern kann. Bei der Hydrierung des Benzylcyanides (und ganz analog scheinen sich andere fett-aromatische Nitrile, so wie die rein aliphatischen zu verhalten, wie aus unserer vorläufigen Mitteilung hervorgeht) verläuft die Reaktion ganz überwiegend nach der Seite der Bildung der *Schiff*'schen Base und der sekundären Amine. Man erhält hier sechsmals mehr sek. Diphenyläthylamin als primäres Phenyläthylamin; führt man aber die Reduktion in Gegenwart von Phenylhydrazin aus, dann überwiegt die Menge der primären Base, genau so, wie bei der Behandlung des Benzonitrils mit Wasserstoff und Phenylhydrazin. Es kommt in diesem Falle auch zur Bildung des Hydrazones, das dann wahrscheinlich gespalten wird zu Anilin und Phenäthylamin:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C{\equiv}N + H_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH{=}NH + H_2O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO + NH_3$$

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO + NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH{=}N \cdot NH \cdot C_6H_5 + H_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot NH_2$$

aber jedenfalls wird nur sehr wenig *Schiff*'sche Base gebildet, da der Phenäthylaldehyd vom Hydrazin abgefangen wurde.

Reduktion von Benzonitril.

25 gr reines Benzonitril wurden in einer Mischung von 125 cm³ Alkohol, 125 cm³ Wasser und 25 cm³ Essigester gelöst, mit 50 gr frischem Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Die Aufnahme verlief rasch. In 6 Stunden wurden 10,26 l verbraucht, was 89% der Theorie entspricht, indem sich für 2 H_2 11,65 l berechnen. Bemerkenswert ist, dass die Wasserstoffaufnahme ganz gleichmässig verlief, d. h. es wurden während langen Perioden in gleichen Zeiten ungefähr gleiche Mengen Wasserstoff absorbiert.

Zeit in Std.	1	2	3	4	5	6
aufgenommen cm³ H_2 in der Zeiteinheit. . . .	2950	2700	2400	1990	210	170
Total aufgenommen . .	2950	5650	8050	10040	10250	**10420**

Zur Aufarbeitung wurde die Reduktionsflüssigkeit, die stark nach Ammoniak roch, samt Nickelkatalysator der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nachdem Alkohol und Essigester übergegangen waren,

destillierten reichliche Mengen Benzaldehyd, der sich deutlich am Geruch zu erkennen gab, über. Nach mehrstündigem Destillieren war die übergehende Flüssigkeit immer noch trübe. Die Operation wurde deshalb unterbrochen, das Destillat mit verdünnter Salzsäure angesäuert (kongosauer) und ausgeäthert.

A. Ätherextrakt. Mit Magnesiumsulfat wurde getrocknet und der Äther abdestilliert. Zurück blieben 3,2 gr Benzaldehyd, der unter gewöhnlichem Druck bei 179—180° überging. Mit Phenylhydrazin lieferte er unter starker Erwärmung das Benzal-phenylhydrazon, das aus Alkohol in gelben Nadeln vom Smp. 155° krystallisierte.

B. Salzsaure Lösung. Es wurde nun so weiter gearbeitet, dass die von der Ätherlösung abgetrennte salzsaure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft wurde. Das feste Gemisch von Salmiak und den Chlorhydraten der übergangenen Basen wurde dann im Trockenschrank bei 110° von den letzten Anteilen Feuchtigkeit befreit. Nachher wurde am Rückflusskühler mit absolutem Alkohol behandelt, in welchem der Salmiak unlöslich, die Chlorhydrate der Basen hingegen löslich sind. Dieses Verfahren wurde später aufgegeben, da das Destillat auch das Chlorhydrat der mit Wasserdampf schwer flüchtigen Base, die zum grössten Teil im Destillationskolben zurückblieb, enthielt.

Zweckmässig wird die salzsaure Lösung mit Soda und wenig Natronlauge alkalisch gemacht und mit dem Kolbenrückstand vereinigt. Die gesamte Flüssigkeit wurde samt Nickelkatalysator im Extraktionsapparat ausgeäthert, eine Operation, die 3 Tage in Anspruch nahm. Der Grund liegt wahrscheinlich darin, dass der Nickelkatalysator wegen seiner grossen Oberfläche die Basen ungemein stark adsorbiert. Nach dem Trocknen der Ätherlösung über Magnesiumsulfat und dem Verjagen des Lösungsmittels blieben 16,4 gr flüssiges Basengemisch zurück. Zur Trennung wurde unter vermindertem Druck destilliert. Bei 73—77° gingen unter einem Druck von 10 mm 4,6 gr einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit über, von stark basischem Geruch und der Eigenschaft, an der Luft rasch Kohlendioxyd anzuziehen und in ein krystallines Carbonat überzugehen. Es handelte sich um reines Benzylamin[1]). Zur näheren Charakterisierung wurde sein Thioharnstoffderivat dargestellt. Man vermischte unter Umrühren äquivalente Mengen von Benzylamin und Phenylsenföl, wobei sich die Mischung stark erwärmte, um beim Abkühlen zu einer festen gelblichen Masse zu erstarren. Aus

[1]) Sdp.: 183° (korr.), A. **144**, 305 (1867); 185° *Rudolph*, B. **12**, 1297 (1879).

verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wurde der Phenyl-benzyl-thioharnstoff in kurzen Prismen vom Smp. 152—153°[1]) erhalten.

Nach dem Abdestillieren der primären Base hinterblieb ein dunkelbrauner, flüssiger Rückstand im Gewichte von 11,8 gr. Man versetzte mit verdünnter Salzsäure, wobei ein dicker Brei eines weissen Chlorhydrates ausfiel. (Wenn nicht vorsichtig, langsam gearbeitet wird, verharzt sogleich ein Teil.) Das Salz wurde abgenutscht und in viel heissem, salzsäurehaltigem Wasser gelöst. Allerdings gelang die Lösung nie vollständig, da infolge von Hydrolyse stets kleine Mengen verharzen, die nicht gelöst werden. Zweckmässig war ein Zusatz von etwas Tierkohle. Beim Erkalten krystallisierten glänzende, kleine Blättchen, oft auch grosse perlmutterglänzende Blätter aus vom Smp. 256°. Wie die Analyse zeigte, war es das Chlorhydrat des Dibenzylamins[2]).

0,1469 gr Subst. gaben 0,0908 gr Ag Cl,
$C_{14}H_{16}NCl$ Ber. Cl 15,20% Gef. 15,28%.

Das Dibenzylamin ist eine sekundäre Base und liefert als solche ein Nitrosamin. Das Chlorhydrat wurde in Wasser gelöst, durch Soda und wenig Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt, die in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde die Base in Eisessig gelöst, mit zwei Tropfen Salzsäure und unter Eiskühlung bis zur bleibenden Reaktion auf Kaliumjodid-Stärkekleisterpapier mit doppeltnormaler Natriumnitritlösung versetzt. Das Nitrosamin war zuerst ölig, erstarrte aber bald beim Reiben mit einem Glasstabe. Nach zweimaligem Umkrystallisieren wurde es in kleinen Blättchen vom Smp. 60—61°[3]) erhalten.

Aus 25 gr Benzonitril wurden somit erhalten:

3,2 gr	Benzaldehyd
4,6 gr	Benzylamin
11,8 gr	Dibenylamin
19,6 gr	

Reduktion von Benzonitril in Gegenwart von Phenylhydrazin.

Ansatz: 20 gr Benzonitril, 20 gr Phenylhydrazin, 100 cm³ Alkohol, 100 cm³ Wasser, 20 cm³ Essigester, 40 gr frischer Nickelkatalysator. Die

[1]) Smp.: 153—154° *(Dixon)*.
[2]) *Limpricht*, A. **144**, 313 (1867).
[3]) Smp. 61°, *Walder*, B. **19**, 3288 (1886).

Wasserstoffaufnahme verlief wieder sehr gleichmässig und ziemlich rasch. Nach 2½ Stunden waren 1570 cm³ verbraucht, und es konnte die Abscheidung von festem Benzal-phenylhydrazon beobachtet werden. Trotzdem ging die Wasserstoffaufnahme regelmässig weiter. Für 2 H_2 verlangt die Theorie 9,32 l. Nach weitern 6½ Stunden waren 10,03 l zugeführt, und es wurde nun die Hydrierung unterbrochen, da der Wasserstoffverbrauch stark abnahm. (In 5 Minuten 20 cm³.) Aus den Ablesungen ging hervor, dass nicht viel mehr als 4 H_2 angelagert worden sind.

Zeit in Stunden	1	2	3	4	5	6	7	8
aufgenommen cm³ H_2 in der Zeiteinheit .	2210	1750	1670	660[1])	1320[2])	1450	810	160
Total aufgenommen .	2210	3960	5630	6290	7610	9060	9870	**10030**

Die Reduktionsflüssigkeit war von Nädelchen des Benzal-phenylhydrazons erfüllt. Der Geruch nach Ammoniak war sehr stark, und durch die Chlorkalkreaktion liess sich Anilin feststellen.

Nach mehrmaligem Ausäthern wurde eine rotgefärbte Lösung erhalten, die zwecks Trennung der nicht basischen Körper von den basischen mit verdünnter Salzsäure (1 : 5) unter Eiskühlung tüchtig durchgeschüttelt wurde.

A. Ätherextrakt. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der grösste Teil des Äthers verdunstet, wobei das Benzal-phenylhydrazon auskrystallisierte. Aus Alkohol wurde es in gelben Nadeln vom Smp. 155° erhalten. Das Gewicht betrug 12 gr, was 6,8 gr Benzaldehyd entspricht.

B. Salzsaure Lösung. Diese wurde alkalisch gemacht, mit der Nickelsuspension vereinigt und im Extraktionsapparat ausgeäthert. Diese Operation dauerte wieder zwei Tage. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers blieben 21,0 gr Basengemisch zurück. Die Trennung gelang durch Destillation unter vermindertem Druck. Es destillierten bei 77—83° unter 13 mm Druck 19,4 gr eines farblosen, flüssigen Gemisches von Anilin und primärer Base über. Da Benzylamin und seine Homologen bei guter Kühlung von salpetriger Säure nicht

[1]) Schüttelmaschine stehen geblieben.

[2]) Unregelmässigkeiten mit dem Widerstand des Motors.

angegriffen werden, so gelingt es, diese Basen vom Anilin zu trennen[1]). In sehr starker Eiskühlung wurde zu den Chlorhydraten der Basen solange 2-n. Natriumnitritlösung aus einer Bürette zugetropft, bis alles Anilin in Diazosalz verwandelt war. Eine Probe, alkalisch gemacht, ergab keine Färbung mehr beim Versetzen mit Chlorkalk. Verbraucht wurden 49,4 cm³ 2-n. Natriumnitritlösung, was 6,81 gr Natriumnitrit entspricht. Somit wurden 9,1 gr Anilin diazotiert. Die Lösung wurde sodann mit starkem Alkali übersättigt und mit Wasserdampf destilliert. Auszuäthern erwies sich als nicht vorteilhaft, da die Ätherschicht nur schwer von der stark alkalischen Lösung abgetrennt werden konnte. Dem Wasserdampfdestillat wurde durch Äther die primäre Base, Benzylamin, entzogen. Ihr Gewicht betrug 8,8 gr. Unter gewöhnlichem Druck destillierte sie bei 183—184° über.

Der Smp. des Thioharnstoffderivates lag bei 153°.

Aus dem Destillationskölbchen liessen sich noch 1,5 gr sekundäre Base gewinnen, die in ihr Chlorhydrat übergeführt wurde und den Smp. 256° zeigte.

Aus 20 gr Benzonitril (in Gegenwart von 20 gr Phenylhydrazin) wurden erhalten:

6,8 gr	Benzaldehyd (aus Benzal-phenylhydrazon)
8,8 gr	Benzylamin
9,1 gr	Anilin
1,5 gr	Dibenzylamin
26,2 gr	

Reduktion von Benzal-phenylhydrazon.

Ansatz: 10 gr Benzal-phenylhydrazon, 300 cm³ Alkohol, 130 cm³ Wasser, 200 cm³ Essigester, 20 gr Nickelkatalysator.

Die Aufnahme des Wasserstoffs war nur anfangs eine rasche, liess dann bald sehr stark nach. Für 2 H_2 lassen sich 2,4 l berechnen. Nach 5 Stunden ging die Reduktion nur noch langsam, es wurde deshalb 10 Minuten lang aktiviert, ferner frischer Katalysator 10 gr, zugegeben, worauf die Absorption wieder rascher verlief, um dann nach weitern 10 Stunden ganz aufzuhören. Am Schlusse waren 2,57 l verbraucht, etwas mehr, als was die Theorie verlangt. Weder am Geruch noch mit Lackmus liess sich Ammoniak nachweisen, hingegen war die Chlorkalkreaktion auf Anilin sehr deutlich. Der Inhalt der Schüttelflasche wurde wie gewohnt mit Alkohol und Wasser ausgespült und hierauf Wasserdampf

[1]) *Tafel*, B. **19**, 1929 (1886).

hindurchgeleitet. Als die grossen Mengen Alkohol und Essigester überdestilliert waren, trieb der Wasserdampf das Anilin und die primäre Base erst nach mehreren Stunden vollständig in die Vorlage hinüber. Im Kolben hinterblieb nichts Ätherlösliches mehr. Das Destillat wurde angesäuert und ausgeäthert. Aus dem über Magnesiumsulfat getrockneten Ätherextrakt liess sich Benzaldehyd gewinnen; weniger als 1 gr.

Die salzsaure Lösung wurde sodaalkalisch gemacht und ausgeäthert. Der nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende flüssige und braungefärbte Rückstand wog 7,5 gr. Wie bei der Hydrierung des Benzonitrils in Gegenwart von Phenylhydrazin, so gelang auch hier die Trennung der primären Base vom Anilin dadurch, dass man unter sehr starker Kühlung die Lösung der Chlorhydrate mit 2-n. Natriumnitritlösung titrierte.

Der Verbrauch von 24,0 cm³ 2-n. Natriumnitritlösung = 3,3 gr Natriumnitrit entspricht 4,4 gr Anilin. Aus dem Destillat der durch Wasserdampf behandelten stark alkalischen Flüssigkeit gewann man 2,6 gr primäre Base, die das erwartete Benzylamin war, was der Smp. des Thioharnstoffderivates bestätigte.

Das Benzal-phenylhydrazon hat sich mit 2 Atomen Wasserstoff verbunden. Der dabei entstandene hydrierte Körper muss unter dem Einfluss des Wasserstoffs 1 Mol. Anilin plus 1 Mol. primäre Base gebildet haben. Es darf deshalb angenommen werden, dass die primäre Base bei der Reduktion des Benzonitrils in Gegenwart von Phenylhydrazin zum Teil von der Spaltung des entstandenen Benzal-phenylhydrazons herstammt.

Die Schwerlöslichkeit des letzteren in verdünntem Alkohol bewahrte es vor der vollständigen Spaltung, weil es in ungelöstem Zustand der reduzierenden Wirkung entzogen wird.

Aus 10 gr Benzal-phenylhydrazon waren entstanden:

weniger als 1 gr	Benzaldehyd
4,4 gr	Anilin
2,6 gr	Benzylamin
7,0 gr	

Reduktion von Phenylhydrazin.

Ansatz: 10 gr Phenylhydrazin (frisch destilliert), 50 cm³ Alkohol, 50 cm³ Wasser, 10 cm³ Essigester, 20 gr Nickelkatalysator.

Phenylhydrazin ist schon in 50-proz. Alkohol löslich, der Zusatz von Essigester diente nur dazu, um möglichst gleiche Bedingungen zu

erhalten. Die Hydrierung verlief gleichmässig und ungemein rasch. In 2 Stunden 5 Minuten waren 2,18 l. H_2 verbraucht = 98,2% der Theorie. Berechnet waren für 2 H: 2,22 l. Starker Ammoniakgeruch. Das gesamte Reaktionsprodukt war mit Wasserdampf flüchtig und wurde aus dem Destillat ausgeäthert. Nach dem Trocknen des Äthers über Magnesiumsulfat und dem Verjagen des Lösungsmittels resultierte ein flüssiger Rückstand von 7,5 gr. Der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen, ging er glatt unter 12 mm Druck bei 75—76°[1]) über. Es war reines Anilin, das in fast quantitativer Ausbeute erhalten wurde.

Phenylhydrazin, obwohl selbst Reduktionsmittel, lässt sich durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickelkatalysator weiter reduzieren zu Anilin und Ammoniak. Man sieht daraus, dass durch Nickel aktivierter Wasserstoff in gewissen Fällen ungemein reaktionsfähig ist, da Phenylhydrazin nur durch anhaltendes Behandeln mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Anilin und Ammoniak zerlegt werden kann[2]).

Reduktion von Benzal-anilin.

Ansatz: 20 gr Benzal-anilin (*Schiff*'sche Base), 200 cm³ Alkohol, 200 cm³ Wasser, 100 cm³ Essigester, 40 gr Nickelkatalysator.

Die Reduktion verlief anfangs rasch und gleichmässig. Nach 2 Stunden 15 Minuten waren 2,2 l aufgenommen worden, von da an liess sie merklich nach, indem in den nächsten 75 Minuten nur noch 0,7 l verbraucht wurden. Im ganzen wurden 2,9 l absorbiert, während sich nach der Theorie nur 2,4 l berechnen.

Wie üblich, wurde der Inhalt der Schüttelflasche mit Wasserdampf destilliert. Die Operation dauerte 1½ Tage. Das übergehende Öl erstarrte zum Teil krystallinisch im Kühlrohr. Das Destillat wurde angesäuert (kongosauer) und ausgeäthert, die Ätherlösung lieferte aber keinen Rückstand. Die Lösung des Chlorhydrates wurde auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, Gewicht = 20,8 gr entspricht 17,9 gr freier Base = 89,5%.

Wie erwartet, hatte sich aus der *Schiff*'schen Base das Benzylanilin[3]) oder Phenyl-benzylamin gebildet.

Das Chlorhydrat zeigte den richtigen Smp. 197° und krystallisierte aus heissem Wasser in mattglänzenden, kleinen Blättchen aus.

[1]) Unter 9 mm Sdp. 71°, *G. W. A. Kahlbaum*, Siedepunkt und Temperatur.
[2]) *E. Fischer*, A. **239**, 248 (1887).
[3]) *O. Fischer*, A. **241**, 230 (1887).

Um die freie Base zu gewinnen, wurde die wässrige Lösung des Chlorhydrates mit Soda versetzt und die Base, die in Flocken ausfiel, in Äther aufgenommen. Sie krystallisierte in farblosen Prismen vom Smp. 33°.

Aus der Base wurde in üblicher Weise ihr Nitrosamin dargestellt. Das Phenyl-benzylnitrosamin[1]) krystallisierte aus wässrigem Alkohol in langen gelben Nadeln vom Smp. 58°. Die *Liebermann*'sche Reaktion fiel stark positiv aus.

Aus 20 gr Benzal-anilin wurden somit 17,9 gr Phenyl-benzylamin erhalten; die Reduktion war ganz nach der Bildung der sekundären Base hin verlaufen.

Bemerkenswert ist, dass, wie schon früher beobachtet wurde, die gemischt aliphatisch-aromatischen sekundären Amine mit Wasserdampf flüchtig sind.

Reduktion von Benzylcyanid[2]).

Ansatz: 40 gr Benzylcyanid, 200 cm³ Alkohol, 200 cm³ Wasser, 45 cm³ Essigester, 80 gr Nickelkatalysator.

Von den berechneten 16409 cm³ H_2 wurden in 9½ Stunden 14110 cm³ aufgenommen, somit 86% der Theorie.

Zeit in Stunden	1	2	3	4	5	6	7	8 u. 9	10
aufgenommen cm³ H_2 in der Zeiteinheit .	4200	2960	1950	1480	1250	910	520	550	280
Total aufgenommen .	4200	7160	9110	10590	11840	12750	13270	13820	**14110**

Die stark nach Ammoniak riechende Reduktionsflüssigkeit wurde mit Wasserdampf destilliert. Nach dem Übergehen des Alkohols und Esters liess sich deutlich ein Geruch nach Rosenblättern feststellen; nachher trat ein eigentümlich toluolartiger Geruch auf.

Das Destillat I wurde, nachdem längere Zeit nur noch wenig trübe Flüssigkeit übergegangen war, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und nochmals der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei

[1]) *Antrick*, A. **227**, 360 (1884).

[2]) Wurde schon in der vorläufigen Mitteilung von *Rupe* und *Glenz* beschrieben, die Reaktion konnte aber erst jetzt genau studiert werden.

der Aldehyd übergehen konnte, II, während die Basen in Form ihrer wasserlöslichen Chlorhydrate zurückblieben.

Das Destillat II wurde mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat versetzt und einige Tage stehen gelassen. Durch Ausziehen mit Äther konnte nur eine geringe Menge eines weisslichen Körpers erhalten werden. Die einzelnen Proben ergaben keine übereinstimmenden sichern Schmelzpunkte. Die Lösung der Chlorhydrate wurde sodaalkalisch gemacht, mit dem Kolbeninhalt von der Wasserdampfdestillation vereinigt und das Ganze im Extraktionsapparat ausgeäthert. Die Trennung der Basen durch Wasserdampfdestillation war auch hier keine vollständige, da stets erhebliche Mengen sekundärer Base übergingen, um dann beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure flockig auszufallen. Erst beim Erwärmen trat jeweilen vollständige Lösung ein.

Der aus dem getrockneten Äther gewonnene flüssige und braungefärbte Rückstand wog 32 gr. Die Destillation unter vermindertem Druck bewährte sich auch hier, um die primäre von der sekundären Base zu trennen. Bei 84—89° gingen unter 10 mm Druck 4,8 gr einer leichtbeweglichen, farblosen Flüssigkeit von stark basischem Geruch über. An der Luft zog sie leicht Kohlendioxyd an. Es war Phenyl-äthylamin[1]).

Dargestellt wurde, durch Vermischen äquivalenter Mengen Base und Phenylsenföl, der Phenyl-phenyläthyl-thioharnstoff[2]), der, aus Alkohol umkrystallisiert, in farblosen Säulen vom Smp. 106° erhalten wurde.

0,2300 gr Subst. gaben 23,40 cm³ N_2 (18°, 739 mm)
$C_{15}H_{16}N_2S$ Ber. N 10,81% Gef. 11,01%

Das Chlorhydrat wurde durch Versetzen der Base mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus heissem Wasser gewonnen. Es krystallisierte in grossen, farblosen Tafeln vom Smp. 217°.

Der Rückstand (27,2 gr) von der Destillation unter vermindertem Druck wurde unter Umrühren in verdünnte Salzsäure gegossen, und der entstandene Krystallbrei in viel heissem Wasser gelöst und umkrystallisiert. Es war das schon von *Rupe* und *Glenz*[3]) beschriebene Di(phenyläthyl)-amin, Smp. 265°.

Beim Auflösen des Krystallbreis blieben ca. 3 gr in Form eines braunen Harzes ungelöst, das sich aber in warmem Alkohol auflösen

[1]) *Hofmann*, B. **18**, 2740 (1885).
[2]) *Michaelis, Linow*, B. **26**, 2167 (1893).
[3]) Helv. **5**, 940 (1922).

liess, um beim Erkalten krystallinisch auszufallen. Einmal aus heissem salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, war der Körper rein und erwies sich als das Chlorhydrat des Di(phenyläthyl)-amins, was der Smp. 265° und die Analyse bestätigten.

0,1604 gr Subst. gaben 0,0881 gr AgCl
$C_{16}H_{20}NCl$ Ber. Cl 13,56% Gef. 13,59%

40 gr Benzylcyanid lieferten also:

4,8 gr Phenyl-äthylamin
27,2 gr Di(phenyläthyl)-amin
32,0 gr

Reduktion von Benzylcyanid in Gegenwart von Phenylhydrazin.

Ansatz: 20 gr Benzylcyanid, 100 cm³ Alkohol, 100 cm³ Wasser, 20 cm³ Essigester, 20 gr Phenylhydrazin (frisch destilliert), 40 gr Nickelkatalysator.

Die Reduktion verlief gut und wurde unterbrochen, als nach 6 Stunden 8500 cm³ Wasserstoff aufgenommen waren. Für 2 H_2 berechnen sich 8205 cm³.

Zeit in Stunden	1	2	3	4	5 und 6	7
aufgenommen cm³ H_2 in der Zeiteinheit . . .	2840	2130	970	930	1430	100
Total aufgenommen . .	2840	4970	5940	6970	8400	**8500**

Während der Hydrierung konnte keine Abscheidung von Hydrazon beobachtet werden. Der Geruch nach Ammoniak war sehr stark, während sich noch schwach der Geruch des Benzylcyanides wahrnehmen liess. Die Chlorkalkreaktion auf Anilin war sehr deutlich.

Der Inhalt der Schüttelflasche wurde mehrmals ausgeäthert, und die rote Ätherlösung unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure (1 : 5) tüchtig durchgeschüttelt.

Aus dem mit Magnesiumsulfat getrockneten Äther gewann man 8 gr eines flüssigen, braungefärbten Produktes, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Es wurde deshalb unter vermindertem Druck destilliert und ging unter 14 mm Druck bei 108—110° als farblose Flüssigkeit über. Es war unverbrauchtes Benzylcyanid.

Die wässrige Lösung der Chlorhydrate wurde sodaalkalisch gemacht, und zusammen mit der Nickelsuspension ausgeäthert. Man erhielt 22,4 gr flüssiges Basengemisch.

Zur Trennung wurde wiederum unter vermindertem Druck destilliert. Bei 85—92° gingen unter dem Druck von 11 mm 20 gr eines Gemisches von Anilin und primärer Base über.

Die Lösung ihrer Chlorhydrate wurde mit 2-n. Natriumnitritlösung titriert, wobei 76,8 cm³ verbraucht wurden. Somit waren 14,2 gr Anilin vorhanden.

Die primäre Base wurde durch Destillation der stark alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Wasserdampf erhalten und wog 5,8 gr. Durch ihr Thioharnstoffderivat vom Smp. 106° konnte sie als Phenyläthylamin identifiziert werden.

Der Rückstand von der Destillation unter vermindertem Druck betrug 2,4 gr und erwies sich als sekundäre Base. Das Chlorhydrat des Di(phenyläthyl)-amins zeigte den richtigen Smp. 265°.

Aus 20 gr Benzylcyanid in Gegenwart von 20 gr Phenylhydrazin wurden somit erhalten:

8 gr	Benzylcyanid
5,8 gr	Phenyl-äthylamin
2,4 gr	Di(phenyläthyl)-amin
14,2 gr	Anilin
23.2 gr	

Reduktion von Phenyläthylen-phenyläthylamin. (Schiff'sche Base.)

15 gr Phenylacetaldehyd[1]) wurden zu 15 gr Phenyläthylamin (dargestellt aus reinem Benzylcyanid durch Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol) und 10 cm³ Alkohol unter Eiskühlung langsam zugegeben. Unter starker Erwärmung und Wasserbildung färbte sich die Reaktionsflüssigkeit intensiv gelb. Nach langem Stehen scheidet sich die *Schiff*'sche Base aus, ist aber dann bereits in ein Polymeres übergegangen[2]). Deswegen wurde der Reaktionskörper, ohne ihn erst fest werden zu lassen, in einem Gemisch von 200 cm³ Alkohol, 100 cm³ Wasser und 175 cm³ Essigester gelöst, mit ca. 35 gr Nickelkatalysator versetzt, und sofort der Reduktion unterworfen. Um die *Schiff*'sche Base vollständig zum sekundären Di(phenyläthyl)-amin zu reduzieren, wären 3,01 l H_2 erforderlich gewesen.

[1]) Polymerisiert sich sehr leicht. Um ihn zu entpolymerisieren, wurde unter gewöhnlichem Druck destilliert. Sdp. 194°.

[2]) *Miller* und *Plöchl*, B. **25**, 2020 (1892).

Die Wasserstoffaufnahme erfolgte nur anfangs gut und liess dann sehr stark nach. In 3 Stunden 20 Minuten wurden 780 cm³, in den nächsten 8 Stunden noch 970 cm³ H_2 verbraucht, total also 1750 cm³, was 58,2% der Theorie entspricht.

Bei der Destillation mit Wasserdampf machte sich der Geruch des Phenylacetaldehydes deutlich bemerkbar. Nach dem Übertreiben von Alkohol, Essigester und Aldehyd wurde unterbrochen. Das salzsaure Destillat wurde ausgeäthert, und aus der Ätherlösung konnten 5,4 gr Phenylacetaldehyd zurückgewonnen werden. Die salzsaure Lösung wurde alkalisch gemacht, mit dem Kolbenrückstand vereinigt, und durch Ätherextraktion erhielt man ein Basengemisch im Gewichte von 17,8 gr. Wie früher bei der Reduktion des Benzylcyanides, so wurde auch diesmal die primäre von der sekundären Base durch Destillation unter vermindertem Druck getrennt. Das Phenyl-äthylamin destillierte unter dem Druck von 11 mm bei 84—88°. Sein Gewicht betrug 8,4 gr. Sein Thioharnstoffderivat zeigte den richtigen Smp. 106°.

Der Kolbenrückstand wurde sorgfältig in verdünnte Salzsäure gegossen und das entstandene Chlorhydrat zur Trockne eingedampft. Das Gewicht von 6,7 gr entspricht 5,5 gr freier Base. Wir haben es hier mit dem sek. Di(phenyläthyl)-amin zu tun, das die gleichen Eigenschaften wie die bei der Reduktion des Benzylcyanides entstandene sekundäre Base besass.

Wäre die *Schiff*'sche Base mit 100% Ausbeute entstanden, so hätte deren Menge 27,9 gr betragen müssen. Es wurden aber nur ca. $^2/_3$ der angewandten Ausgangsmaterialien zur Bildung verbraucht.

Zusammenstellung:

5,4 gr	Phenylacetaldehyd
8,4 gr	Phenyl-äthylamin
5.5 gr	Di(phenyläthyl)-amin
19.3 gr	

Reduktion des Benzyliden-hexylamins.

(Bearbeitet von *K. Glenz.*)

7 gr Benzyliden-hexylamin wurden in 200 cm³ Alkohol, 200 cm³ Wasser und 120 cm³ Essigsäure-äthylester gelöst. Nach Zugabe von 20 gr Nickelkatalysator wurden beim Schütteln mit Wasserstoff in einer Stunde 990 cm³ aufgenommen. Für H_2 berechnen sich 888 cm³. Beim Destillieren mit Wasserdampf ging nach dem Verjagen des Alkohols und des Essigesters das neue Reduktionsprodukt langsam über. Das

Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne eingedampft. Es waren 7,5 gr Chlorhydrat entstanden. Zur Gewinnung der freien Base erwärmt man das Salz mit verdünnter Sodalösung bis zur vollständigen Zersetzung, ätherт aus und trocknet über Pottasche.

Das Benzyl-hexylamin siedet unter 12 mm Druck bei 128° bis 130°. Ziemlich dünnflüssiges Öl von starkem, basischem Geruch.

Das Chlorhydrat bildet aus heissem Wasser umkrystallisiert silberglänzende Blättchen, aus verdünnter Lösung häufig auch lange dünne Nadeln.

0,0508 gr Subst. gaben 0,0314 gr AgCl

$C_{13}H_{22}NCl$ Ber. Cl 15,58%
Gef. „ 15,29%

Das Nitrosamin der sekundären Base ist ein gelbes Öl, das auch im Eiskochsalzgemisch nicht fest wird, und die *Liebermann*'sche Nitrosoreaktion sehr deutlich gibt.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Die katalytische Reduktion des Isobutylcyanides und des α-Cyancamphers

Reduktion des Isobutylcyanides.

Die katalytische Reduktion von Isobutylcyanid verläuft ganz analog wie die schon früher[1]) beschriebenen Reduktionen aliphatischer Nitrile. Auch hier wird zuerst unter Anlagerung von 2 Atomen Wasserstoff an eine Molekel Nitril I das Aldim II gebildet, eine zweite Molekel Nitril wird vollkommen reduziert bis zum primären Amin III, das Aldim wird durch Hydrolyse zerlegt in Ammoniak und Aldehyd IV, Aldehyd und primäre Base kondensieren sich zur *Schiff*'schen Base V und diese wird schliesslich reduziert zum sekundären Amin VI.

$$\begin{array}{ccc} (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CN + H_2 = & & (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH{=}NH \\ \text{I}\ \downarrow + 2\,H_2 & & \text{II}\ \downarrow + H_2O \\ (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2 & & (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CHO + NH_3 \\ \text{III} & & \text{IV} \end{array}$$

$$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2 + OHC\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2 =$$
$$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N{=}CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$$
$$\text{V}\ \downarrow + H_2$$
$$(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$$
$$\text{VI}$$

Das zur Darstellung des Isobutylcyanides benützte Isobutylbromid wurde aus Isobutylalkohol mit Phosphortribromid dargestellt; Sdp. 91—92°. Das Cyanid wurde erhalten durch Kochen von 75 gr Bromid und 40 gr Kaliumcyanid in 240 cm³ 60-proz. Alkohol während 48 Stunden, Übertreiben mit Wasserdampf, Ausäthern usw. Zur Befreiung von Isonitril wurde mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Leichtbewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 128—129°.

Der Ansatz zur Reduktion bestand aus: 30 gr Isobutylcyanid, 150 cm³ Alkohol, 150 cm³ Wasser, 35 cm³ Essigester und 60 gr Nickelkatalysator. Beim Schütteln mit Wasserstoff wird dieser anfangs rasch aufgenommen. Nach einer Stunde liess die Aufnahme nach und verlief regelmässig abnehmend bis zum vollkommenen Stillstand. In 23½ Stunden wurden 17,7 Liter Wasserstoff verschluckt. Berechnet für $2\,H_2 = 17{,}3$ Liter.

[1]) Helv. **5**, 937 (1922); Helv. **6**, 865 (1923).

Zeit in Stunden	1	2	3	4	5	6	7
aufgenommen cm³ H_2 in der Zeiteinheit	3 540	1 680	1 310	1 100	1 115	1 010	820
Total	3 540	5 220	6 530	7 630	8 645	9 655	10 475

Zeit in Stunden	8	9	10	11	14	17	20	23 ½
aufgenommen cm³ H_2 in der Zeiteinheit	720	1 045	655	625	1 490	1 125	1 130	460
Total	11 195	12 240	12 895	13 520	15 010	16 135	17 265	17 725

Beim Öffnen der Schüttelflasche machte sich starker Ammoniakgeruch bemerkbar. Durch Einleiten von Wasserdampf wurden zuerst Alkohol und Essigester übergetrieben, dann ging ein Öl von basischem Geruch über, das sich zum Teil schon im Wasser auflöste. Das Destillat wurde kongosauer gemacht und ausgeäthert zwecks Entfernung von nichtbasischen Körpern, solche waren indes nicht vorhanden. Die salzsaure Lösung engte man durch Eindampfen auf dem Wasserbad etwas ein, machte mit Natronlauge alkalisch und nahm die ausgefällte Base in Äther auf, trocknete über geglühtem Magnesiumsulfat usw. Unter 13 mm Druck destillierte bei 70—75° eine leichtbewegliche, schwach gelbgefärbte Flüssigkeit. Unter Eiskühlung erstarrte sie zu farblosen Blättchen, bei Zimmertemperatur war sie flüssig[1]). Es liegt das sek. Di-isoamylamin vor.

Das Chlorhydrat des sek. Di-isoamylamins entsteht durch Lösen der Base in verdünnter Salzsäure und Umkrystallisieren aus heissem Wasser. Perlmutterglänzende Blättchen vom Smp. 289°.

0,2426 gr Subst. gaben 15,55 cm³ N_2 (14°, 743 mm)
0,3460 gr Subst. gaben 0,2580 gr AgCl

$C_{10}H_{24}NCl$ Ber. N 7,23 Cl 18,31%
Gef. „ 7,34 „ 18,45%

Da der von der Base abdestillierte Äther stark basisch roch, wurde er mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt und die Lösung zur Trockne eingedampft. Es entstand ebenfalls das Chlorhydrat der sek. Base.

0,1568 gr Subst. gaben 0,1161 gr AgCl

$C_{10}H_{24}NCl$ Ber. Cl 18,31%
Gef. „ 18,30%

Die Base ist also mit Ätherdämpfen etwas flüchtig.

Das Nitrosamin, nach der gewöhnlichen Methode dargestellt, ist ein gelbes Öl, das im Eiskochsalzgemisch nicht fest wurde. Es gab sehr deutlich die *Liebermann*'sche Reaktion.

Aus 30 gr Isobutylcyanid wurden im ganzen 23,2 gr der sek. Base erhalten.

[1]) *Bell*, B. **10**, 1867 (1877), Sdp. 185—187°; *Custer*, B. **10**, 1333 (1877), Sdp. 187°.

Reduktion des α-Cyancamphers. α-Camphomethylamin.

Die katalytische Reduktion des α-Cyancamphers bot in verschiedener Hinsicht Bemerkenswertes. Es werden 2 Molekeln des Cyanderivates gleichzeitig reduziert, aber die Wasserstoffanlagerung erfolgt in ungleicher Weise. Eine Molekel wird unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff reduziert bis zum primären Amin I, eine zweite nimmt nur 2 Atome Wasserstoff auf, wobei das Aldim II entsteht, das dann durch Hydrolyse in Campheraldehyd III und Ammoniak gespalten wird. Nun sind zwei Möglichkeiten vorhanden: Der Campheraldehyd verbindet sich als solcher mit dem primären Amin zu einer *Schiff*'schen Base IV oder aber der Campheraldehyd lagert sich in Oxymethylencampher V um, und dieser ist es dann, der sich mit dem primären Amin kondensiert zu einem Oxymethylencampherderivat VI.

Wir geben der letzteren Auffassung den Vorzug, weil bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Base ein Körper entsteht, der zweifellos ein Nitrosamin VII ist, da das ölige Reaktionsprodukt deutlich die *Liebermann*'sche Reaktion gibt.

Auch gibt uns die Spaltung des Chlorhydrates der Base mit Salzsäure in Oxymethylencampher und das Chlorhydrat des Camphomethylamins VIII, einer stark basischen Substanz, mit Sicherheit Aufschluss, dass hier das erstmals gefundene Methylencampher-α-camphomethylamin vorliegt. *Rupe* und *Kussmaul*[1]) beobachteten eine analoge Spaltung beim Methylencampher-diäthylamin in Oxymethylencampher und Diäthylamin. Sehr wahrscheinlich ist es der Einfluss der Doppelbindung, welcher den Verband von Kohlenstoff und Stickstoff soweit lockert, dass Spaltungen an dieser Stelle möglich sind. In der Tat hat schon *Emde*[2]) die geringe Haftfestigkeit der Kohlenstoff-Stickstoffbindung in quartären Ammoniumverbindungen nachgewiesen, wenn in der Molekel eine olefinische Doppelbindung vorhanden ist.

Das langgesuchte[3]) α-Camphomethylamin stellt als primäre Base wie als Campherderivat eine interessante Substanz dar, weil durch seine Auffindung eine Lücke in der Campherchemie ausgefüllt wird.

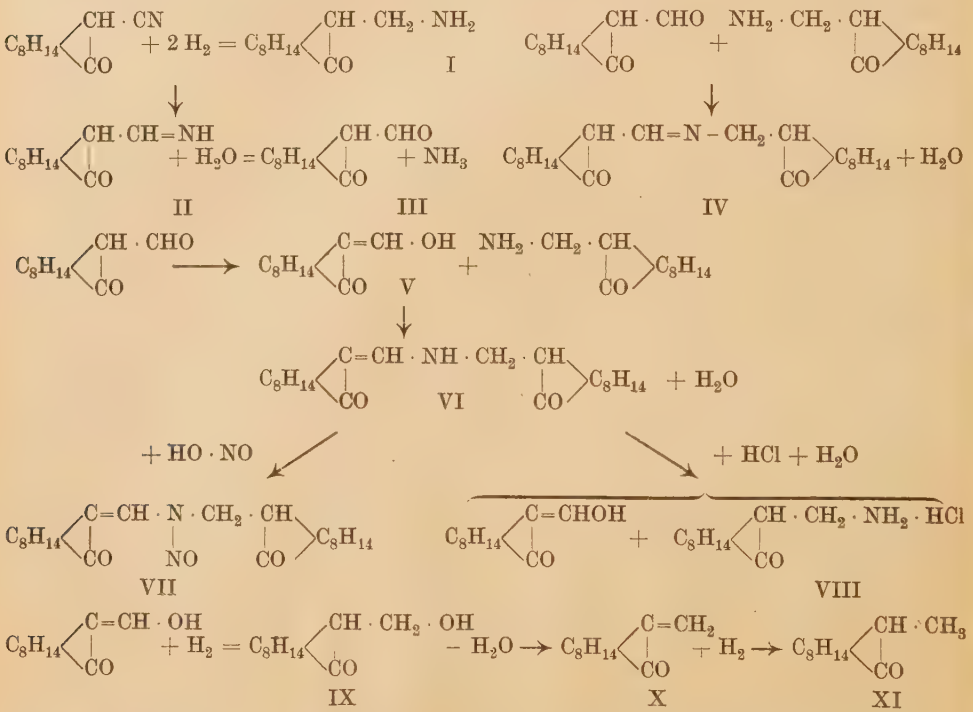
Das Endresultat der Reduktion des Cyancamphers ist in letzter Linie darauf zurückzuführen, dass die entstandene Base VI merkwürdigerweise nicht weiter reduziert wird, während der Oxymethylencampher bekanntlich sehr leicht katalytisch hydriert wird.

Ein ähnlicher Fall ist schon von *Rupe* und *Becherer*[4]) aufgefunden worden. Die katalytische Hydrierung des β-Naphtonitriles lieferte fast ausschliesslich eine *Schiff*'sche Base. Damals wurde das Ergebnis zweifellos richtig auf die Weise erklärt, dass die *Schiff*'sche Base wegen ihrer aussergewöhnlich grossen Schwerlöslichkeit sofort ausfiel und

[1]) Helv. **3**, 71 (1920).
[2]) B. **42**, 2590 (1909); C. **1909**, II. 514, 1438; C. **1911**, I. 1207.
[3]) *Rupe* und *Kussmaul*, Helv. **3**, 517 (1920).
[4]) Helv. **6**, 880 (1923).

sich dadurch der weitern Reduktion entzog. Eine solche Schwerlöslichkeit kommt für das hier gefundene Kondensationsprodukt VI nicht in Frage, sondern es dürfte die ziemlich stark basische Natur des Körpers der Grund sein, welcher einer raschen Addition von Wasserstoff entgegensteht.

Ein kleiner Teil des Oxymethylencamphers wird gleich weiter zum Camphylcarbinol IX reduziert, das seinerseits durch Wasserabspaltung in Methylencampher X und durch weitere Anlagerung von Wasserstoff in Methylcampher XI übergeht.



α-Cyancampher wurde nach dem von *Lapworth*[1]) bedeutend verbesserten Verfahren von *Bishop*, *Claisen* und *Sinclair*[2]) durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf eine alkalische Lösung von Oxymethylencampher in quantitativer Ausbeute erhalten.

56 gr Cyancampher in einer Lösung von 900 cm³ Alkohol, 300 cm³ Wasser und 900 cm³ Essigester wurden mit 120 gr frischem Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Nach 23 ¼ Stunden waren 10,94 Liter Wasserstoff aufgenommen worden. Nach der oben gegebenen Formulierung, wonach für zwei Molekeln Cyancampher im ganzen 3 H_2 nötig sind, würde die Theorie 11,38 Liter verlangen; es sind also 96,1% aufgenommen worden. Der Inhalt der Schüttel-

[1]) Soc. **77**, 1058 (1900). [2]) A. **281**, 349 (1894).

flasche roch deutlich nach Ammoniak. Es wurde jetzt wie üblich vom Nickelkatalysator abfiltriert, der Rückstand mehrfach mit heissem Alkohol ausgewaschen und Wasserdampf eingeleitet. Nachdem Alkohol und Essigester abdestilliert waren, ging eine kleine Menge eines stark campherartig riechenden Öles über, das in verdünnter Salzsäure unlöslich war, also keine Base sein konnte. Es wurde ausgeäthert und vom Lösungsmittel befreit. Unter 10 mm Druck destillierte die Hauptmenge von 91—93° und erstarrte beim Abkühlen zu einer wachsartigen Masse, welche den Smp. 35—36° besass und alle Eigenschaften des Methylcamphers zeigte. Der Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf war ein dunkelgelbes bis braunes harziges Öl, das in der Kälte erstarrte. Es wurde in Äther aufgenommen, die rote Lösung sorgfältig über geglühter Pottasche getrocknet und nach dem Filtrieren mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Dabei fiel ein weisser pulveriger Niederschlag aus, der möglichst rasch abgesogen und mit absolutem Äther nachgewaschen wurde. Kurzes Einleiten von Chlorwasserstoffgas genügt; leitet man längere Zeit ein, so verschmiert das Salz. Der Körper ist das Chlorhydrat des Methylencampher-α-camphomethylamins, welches in einer Ausbeute von 45,2 gr erhalten wurde. Es ist sehr leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Benzin. Es kann aus Wasser oder verdünnter Salzsäure nicht umkrystallisiert werden, weil es dadurch teilweise gespalten wird. Das analysenreine Produkt wurde erhalten, indem die reine Base (siehe unten) nochmals auf dieselbe Weise in das Chlorhydrat verwandelt wurde.

0,2082 gr Subst. gaben 0,5281 gr CO_2 und 0,1703 gr H_2O
0,2402 gr Subst. gaben 0,6112 gr CO_2 und 0,1951 gr H_2O
0,2632 gr Subst. gaben 0,0982 gr AgCl
0,2182 gr Subst. gaben 7,5 cm³ N_2 (11°, 738 mm)
0,2436 gr Subst. gaben 8,35 cm³ N_2 (12°, 732 mm)

$C_{22}H_{33}O_2N \cdot HCl$ Ber. C 69,53 H 9,02 Cl 9,33 N 3,69%
Gef. „ 69,30; 69,36 „ 9,15; 9,08 „ 9,23 „ 3,96; 3,90%

Die freie Base (Formel VI) wurde folgendermassen dargestellt: Das Chlorhydrat wurde mit Sodalösung und wenig Natronlauge auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Die ausgefallenen weissen Flocken gingen leicht in Äther, der sich stark rot färbte. Nach dem Trocknen über geglühter Pottasche wurde der grösste Teil des Lösungsmittels verjagt und der Rückstand zum Krystallisieren hingestellt, wobei ein weisser Krystallbrei sich abschied. Er wurde abgesogen, mit wenig Äther nachgewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Schöne farblose, büschelförmig vereinigte Prismen, die bei 147° weich werden und bei 152° schmelzen.

0,7418 gr Subst. gaben 27,2 cm³ N_2 (13°, 747 mm)
0,2227 gr Subst. gaben 8,1 cm³ N_2 (9,5°, 725 mm)

$C_{22}H_{33}O_2N$ Ber. N 4,08%
Gef. „ 4,21; 4,14%

Der Körper ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, Toluol, Aceton und Eisessig, etwas schwerer in Äther und Benzol. Die alkoholische Lösung, mit Ferrichlorid versetzt, färbt sich tiefdunkelgrün, beim Kochen aber schlägt die Farbe in rotviolett um, d. i. die Farbe des Ferrisalzes des Oxymethylencamphers.

Es sei hier noch erwähnt, dass mehrfach versucht wurde, diese Base durch nochmaliges Reduzieren in ein sekundäres Amin zu verwandeln, jedoch ohne jeglichen Erfolg (siehe Einleitung).

Camphomethylamin (Formel VIII).

Wie schon oben erwähnt, lässt sich Methylencampher-*a*-camphomethylamin in Oxymethylencampher und eine primäre Base, das Camphomethylamin, spalten.

45,2 gr Base (VI) wurden mit 150 cm^3 konz. Salzsäure angerührt und in einen halben Liter siedendes Wasser gespült. Die Spaltung trat sofort ein und wurde durch halbstündiges Kochen vervollständigt. Der Oxymethylencampher schied sich dann am Boden des Kolbens als schweres klares Öl ab. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert und die Lösung so lange mit ganz verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, bis der Äther keine Ferrichloridreaktion mehr zeigte. Aus der wässerig-alkalischen Flüssigkeit wurde der Oxymethylencampher unter Kühlung mit Salzsäure ausgefällt als weisses Pulver in einer Menge von 18,2 gr = 85% der Theorie. Er ging beim Destillieren unter 12 mm Druck bei 116—120° über, schmolz bei 80—81° und konnte ferner leicht durch das schön krystallisierende Anilinderivat vom Smp. 167—168° identifiziert werden[1]).

Die salzsaure Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, wobei 21,2 gr eines Chlorhydrates erhalten wurden. Seine Lösung in Wasser wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, die Base schied sich in rasch gelb werdenden Öltropfen ab und wurde mit Äther ausgeschüttelt. In die mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknete Lösung wurde kurze Zeit trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, wobei das Chlorhydrat als weisses Pulver ausfiel. Es wurde im Vakuumexsiccator über Kaliumhydroxyd getrocknet.

0,2242 gr Subst. gaben 0,4974 gr CO_2 und 0,1868 gr H_2O
0,2906 gr Subst. gaben 0,1920 gr AgCl
0,3342 gr Subst. gaben 19,2 cm^3 N_2 (11°, 734 mm)
$C_{11}H_{19}ON \cdot HCl$ Ber. C 60,66 H 9,26 Cl 16,29 N 6,43%
Gef. „ 60,53 „ 9,32 „ 16,43 „ 6,58%

Das salzsaure Salz lässt sich aus Wasser wie auch aus Alkohol umkrystallisieren und bildet lange, farblose Nadeln.

Chloroaurat. Fügt man zu einer Lösung des Chlorhydrats in wenig Wasser tropfenweise eine Aurichloridlösung, so beobachtet man das Auftreten einer gelben Emulsion, aus der sich beim Stehen wohlausgebildete goldgelbe Prismen, stern- und büschelförmig vereinigt, ausscheiden. Sie lassen sich aus heissem Alkohol umkrystalli-

[1]) A. **281**, 357 (1894).

sieren. In heissem Wasser ist das Chloroaurat schwer löslich und zersetzt sich damit zum Teil. Beim Erwärmen zersetzt es sich unter Aufkochen scharf bei 198°.

0,2820 gr Subst. gaben 0,1070 gr Au
0,2254 gr Subst. gaben 0,0856 gr Au
0,2508 gr Subst. gaben 6,2 cm³ N_2 (12°, 749 mm)
$C_{11}N_{20}ONCl_4Au$ Ber. Au 37,83 N 2,68%
Gef. „ 37,98; 37,94 „ 2,87%

Die freie Base, Camphomethylamin, wurde erhalten, indem die wässerige Lösung des Chlorhydrates mit Natronlauge versetzt wurde. (Die Base ist so stark, dass sie durch Natriumcarbonat aus ihren Salzen nicht ausgefällt wird.) Als wir versuchten, den Körper durch Wasserdampfdestillation aus der alkalischen Lösung überzutreiben, machten wir die interessante Beobachtung, dass die Base dabei fast vollständig zu Methylencampher und Ammoniak gespalten wurde.

Wird Camphomethylamin unter vermindertem Druck destilliert, so tritt auch hier teilweise Zersetzung ein. Unter 11 mm Druck geht von 112—126° eine kleine Menge eines gelbgefärbten Öles über, nämlich Methylencampher. Von 126—128° destilliert dann das Camphomethylamin als dickflüssiges, farbloses Öl von stark basischem, unangenehmem, campherartigem Geruch.

Bei einer ersten Destillation mit sehr wenig Substanz zeigte sich ein ähnliches Bild. Unter einem Druck von 12 mm begann die Verbindung bei 95° zu destillieren und lieferte bei 126° die Hauptmenge. Sie stellte ein Gemisch von Methylencampher und primärer Base dar. Beim Versetzen mit konz. Salzsäure entstand eine kleine Menge eines schwerlöslichen Chlorhydrates, das, aus heissem Wasser umkrystallisiert, in feinen, weissen Blättchen erhalten wurde. Sie besitzen keinen Smp. und werden oberhalb 265° unter Schwarzfärbung zersetzt.

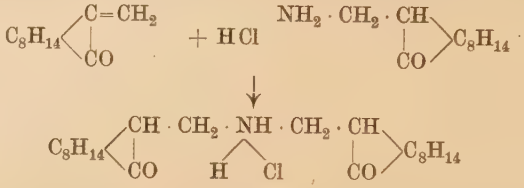
0,1668 gr Subst. gaben 0,0643 gr AgCl
$C_{22}H_{36}O_2NCl$ Ber. Cl 9,29 Gef. Cl 9,53%

Die Zahlen weisen auf das Chlorhydrat einer sekundären Base, und es war zu vermuten, dass hier einer der von *Rupe* und *Kussmaul*[1]) beschriebenen Körper vorlag, welche sich durch charakteristische Oxalate auszeichnen.

Die durch Versetzen mit Sodalösung erhaltene freie Base lieferte mit kaltgesättigter Oxalsäurelösung ein krystallines, in Wasser schwer lösliches Oxalat. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, wurde es in mikroskopisch kleinen Nadeln erhalten, die bei 248—249° erweichen und bei 258° unter Zersetzung schmelzen. Es ist also identisch mit dem Oxalat des Iso-di(methylcampher)amins[2]). (Eine Mischung ergab keine Depression des Schmelzpunktes.)

[1]) Helv. 3, 518, 528 (1920).
[2]) Erweichen bei 250°, Schmelzen bei 258°.

Methylencampher plus Camphomethylamin haben also unter dem Einfluss der Salzsäure das Chlorhydrat dieser sekundären Base gebildet:



Phenylthioharnstoffderivat des Camphomethylamins. Verreibt man Camphomethylamin mit der äquivalenten Menge Phenylsenföl, so beobachtet man starke Erwärmung. Nach dem Erkalten erstarrt die Mischung krystallinisch. Man löst in Alkohol, gibt vorsichtig Wasser dazu und gewinnt die Substanz in farblosen, kurzen, büschelförmig vereinigten Säulen. Smp. 136°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, ausgenommen in Benzin.

0,2119 gr Subst. gaben 16,4 cm³ N_2 (12°, 741 mm)
$C_{18}H_{24}ON_2S$ Ber. N 8,86%
Gef. „ 8,91%

Versuche, Amidomethylencampher katalytisch zum Camphomethylamin zu reduzieren.

Der einfachste Weg, der zum Camphomethylamin führen würde, wäre die Reduktion des leicht zugänglichen Amidomethylencamphers[1]). Aus den Untersuchungen des Einen von uns mit *Kussmaul*[2]) geht hervor, dass Reduktionsmittel vom Potential des Aluminium- oder Natriumamalgams zu ganz andern, komplizierten Substanzen führen. Die Reduktion mit unserm Nickelkatalysator versagte bei einer Lösung des Amidomethylencamphers in wässrigem Alkohol und Essigester vollständig. Die Menge Wasserstoff, welche bei langem Schütteln aufgenommen wurde, war nur eine sehr geringe und die Substanz konnte fast vollständig zurückgewonnen werden. Dieselbe Erfahrung machten wir auch bei dem Versuche, das Benzoylderivat des Amidomethylencamphers mit Nickel und Wasserstoff zu reduzieren.

[1]) *Bishop, Claisen* und *Sinclair*, A. **281**, 357 (1894); *Rupe, Seiberth* und *Kussmaul*, Helv. **3**, 57 (1920).

[2]) Helv. **3**, 526 (1920).

Curriculum vitae.

Am 12. Mai 1899 wurde ich, *Ernst Hodel*, geboren als Sohn des Vinzenz Hodel, Prokurist von Basel und seiner Gattin Mathilde geb. Nadig. Ich besuchte in meiner Vaterstadt die Primarschule, dann die untere und obere Realschule und bestand im Herbst 1918 die Maturität.

Vom Wintersemester 1918/19 an studierte ich an der Universität Basel, zuerst Mathematik und Chemie, später wandte ich mich ausschliesslich der letzteren zu. Im Sommer 1921 bestand ich das Vorexamen in anorganischer Chemie, im Winter 1922 das zweite in organischer und physikalischer Chemie. Dann begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Rupe die vorliegende Dissertation: „Die katalytische Reduktion einiger Nitrile". Im September 1923 war ein erster Teil bereits fertiggestellt, und wurde in der Helvetica chimica acta abgedruckt, im Frühling 1924 konnte ich dann meine Arbeit abschliessen. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Rupe für seine vielen Ratschläge und Anregungen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Ich besuchte die Vorlesungen und Practica der Herren Professoren und Dozenten: A. L. Bernoulli, Fr. Fichter, Rob. Flatt, A. Hagenbach, A. Janner, K. Jost, H. Mohrmann, K. Nef, P. Roches, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmidt, O. Spiess, M. Reinhard, H. Veillon und H. Zickendraht.

Allen meinen Lehrern mein bleibender Dank.